

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-243562

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)12月3日

G 01 N 30/26  
B 01 D 15/08

7621-2G  
6923-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 液体クロマトグラフ

⑮ 特 願 昭59-100208

⑯ 出 願 昭59(1984)5月17日

⑰ 発 明 者 中 本 晃 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内

⑱ 出 願 人 株式会社島津製作所 京都市中京区河原町通二条下ルノ船入町378番地

⑲ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

明 細 書

1. 発明の名称

液体クロマトグラフ

2. 特許請求の範囲

1. カラムに移動相を、その供給路を通じて送液するプランチャーポンプを有する液体クロマトグラフにおいて、

プランチャーポンプ吸引側の移動相供給路に、流路切換手段を介設するとともにこの流路切換手段からプランチャーポンプとは反対側に気泡検出手段を設け、この気泡検出手段から流路切換手段までの移動相供給路の容量がプランチャーポンプの1回の吸引量よりも大きく構成され、かつ流路切換手段に気泡の入った移動相を吸引・吐出する吸引・吐出手段を接続し、気泡検出手段から出力される気泡検出信号に基づいて、流路切換手段を切換動作させて吸引・吐出手段に接続し、この接続後に、吸引・吐出手段を吸引動作させる制御手段を設けてなる液体クロマトグラフ。

2. 移動相供給路が、テフロンチューブからな

る特許請求の範囲第1項記載の液体クロマトグラフ。

3. 気泡検出手段が、テフロンチューブを介して設けた発光ダイオードとフォトトランジスタとからなる特許請求の範囲第1項又は第2項記載の液体クロマトグラフ。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

この発明は高速液体クロマトグラフに関し、詳しくは高速液体クロマトグラフの気泡抜き構造に関する。

(ロ) 従来技術

一般に、高速液体クロマトグラフに使用される各種移動相(溶媒)には空気が溶解しているのが知られている。従つて、高速液体クロマトグラフ使用時に、その周囲温度の変化、圧力変化(減圧)などによつて溶解している空気が気泡となつて移動相供給路に発生することがある。特に、移動相送液用の送液ポンプ(プランチャーポンプ)の吸引側のサクシヨンフィルターが、ゴミで汚れると、

送液ポンプの吸引抵抗が増えるため、送液ポンプが溶解を吸引するとき、その吸引流路の吐出側に気泡が発生し易く、また、移動相交換時に、フィルタ内の気泡がとれにくく、長時間間欠的に気泡がでてくるという問題がある。さらに、アミノ酸分析、試料の濃縮などの場合のように数種類の移動相を切換えて分析する場合には、送液ポンプの吸引側に流路切換バルブ、ラインフィルタなどが設置されるため、移動相供給路の流路抵抗が大きくなって上記と同様に気泡が発生し易くなる。

以上の対策として、移動相を使用する前に十分に脱気したり、また、液体クロマトグラフ本体に脱気装置を組み込み、移動相供給路を例えばテフロンチューブで構成し、そのチューブの周囲を減圧状態にして脱気したりしていた。

しかし、上記の使用前の脱気方法では、その操作が煩わしく、また、上記の脱気装置を組み込む構造では、送液ポンプ吸引側の移動相供給路が長くなる、すなわちデッドボリュームが大きくなったり、高速液体クロマトグラフ自体が高価になる

不都合があつた。

#### (ハ) 目的

この発明は以上の事情に鑑みなされたもので、その主要な目的の1つは、送液ポンプの吸引側の移動相供給路に気泡検出手段を設け、デッドボリュームを大きくすることなく、安価な構造で送液ポンプ内に気泡がはいるのを防止できるようにすることにある。

#### (ニ) 構成

この発明はカラムに移動相を、その供給路を通じて送液するプランチャープンプを有する液体クロマトグラフにおいて、

プランチャープンプ吸引側の移動相供給路に、流路切換手段を介設するとともにこの流路切換手段からプランチャープンプとは反対側に気泡検出手段を設け、この気泡検出手段から流路切換手段までの移動相供給路の容量がプランチャープンプの1回の吸引量よりも大きく構成され、かつ流路切換手段に気泡の入った移動相を吸引・吐出する吸引・吐出手段を接続し、気泡検出手段から出力

される気泡検出信号に基づいて、流路切換手段を切換作動させて吸引・吐出手段に接続し、この接続後に、吸引・吐出手段を吸引作動させる制御手段を設けてなる液体クロマトグラフである。

#### (ホ) 実施例

以下図に示す実施例に基づいてこの発明について詳述する。なお、これによつてこの発明が限定されるものではない。

第1図に高速液体クロマトグラフ(1)の全体構成を示す。

図2図……は移動相A～Fであり、これらの移動相は、その供給路(3)を通じてプランチャープンプ(4)によつて圧力センサー(5)、タンパー(6)、インジェクタ(7)、カラム(8)及び検出器(9)に向けて圧送される。また、前記各移動相図2図……はサクシオンフィルター(10)でそれらの汚れが取り除かれるとともに、7ポートを有する移動相切換バルブ(11)で、適宜それらの供給が切り換えられて吸引されている。一方、プランチャープンプ(4)は、略円板状のカム(12)とプランチャープンプモータ(13)によつて

吸引・吐出作動され、その吸引・吐出作動はカム(12)に取付けたフォトセンサー(14)と、このセンサーから出力される出力信号によつて作動するプランチャープンプ位置モニター(15)とによつてモニターされる。

プランチャープンプ(4)と移動相切換バルブ(11)との間の移動相供給路(3)には、流路切換手段としての3方電磁弁A(16)が介設されるとともに、この3方電磁弁Aと移動相切換バルブ(11)との間に気泡検出部(17)が設けられている。3方電磁弁A(16)の1ポート(18)には、吸引・吐出手段としての注射器(19)が吸引・吐出路(20)を介して接続されている。この吸引・吐出路には、3方電磁弁B(21)が介設されており、その1ポート(22)には排液路(23)に接続されている。図2は注射器(19)を吸引・吐出作動させる注射器モータである。

第2図は、前記気泡検出部(17)の拡大図である。気泡検出部(17)は、3方電磁弁A(16)との間の移動相供給路(3)の容量が、プランチャープンプ(4)の1ストロークの吸引容量よりわずかに大きくなる位置の移動相供給路(3)を介してその外周壁近傍に設置

される発光ダイオード4とこの発光ダイオードの光を受光して出力するフォトトランジスタ5とからなる。

図はこのフォトトランジスタ5から出力される出力信号で作動して制御信号を出力する制御部である。この制御部6は、その制御信号によつてプランジャーポンプモータ7及び注射器モータ8の作動をそれぞれ停止及び開始させるとともに、3方電磁弁B9を切換作動させる。なお、3方電磁弁A9の切換作動は、プランジャー位置モニター10から出力される出力信号によつて行なわれ、プランジャーポンプ(4)吸引中は、3方電磁弁A9のb及びcポートに移動相供給路(3)が接続されている。

次に、上記液体クロマトグラフ(1)の作動について説明する。

第3図はフォトトランジスタ5から出力される出力電流グラフで点線はしきい値を示す。第4図はプランジャーポンプ(4)の吸引・吐出波形図である。なお、気泡検出部9の出口側a、プランジャ

ーポンプ(4)の入口側逆止弁e及び3方電磁弁B9の残り2ポートf・hとして説明する。

a～b～c～e間の移動相供給路(3)に気泡9がない状態でプランジャーポンプ(4)が吸引作動すると、a～b間は気泡検出部9より下流の移動相(2)と入れ換わる。次いで、この移動相に気泡が1つでも入っていると、気泡検出部9を通過するとき、第3図のようにフォトトランジスタ5の出力電流が、気泡検出時の出力電流 $i_1$ から $i_2$ に変化する。第4図の $t_1$ になると、3方電磁弁A9は、b～d間に切換わる。同時に、3方電磁弁B9も制御部6からの制御信号によつてf～h間が導通するとともに、注射器モータ8が作動して、注射器7が吸引作動して、a～b～d間の気泡の入った移動相(2)全量を1回で吸引する。そして、さらに気泡9が検出されると、上記状態のままでさらに注射器7が吸引作動してa～b間の気泡9を除去する。そこで、注射器7から吸引中に気泡が検出されなかつたら3方電磁弁B9もg及びhポートが導通するとともに、再度、注射器モータ

8が吐出作動して、注射器7内の移動相(2)を排液する。また、移動相(2)が1種類の場合には、3方電磁弁B9の出口9を移動相(2)を入れる移動相容器(2)に戻して移動相(2)を節約することもできる。以上の気泡抜き期間は、第4図の $t_1 \sim t_2$ 間( $\Delta t_2$ )となる。また、プランジャーポンプとして定容吐出・高速吸引型プランジャーポンプを使つて、例えば、その吐出流量を $1\text{ ml/min}$ 前後の通常よく使用される流量とすると、前記 $\Delta t_2$ は、6秒前後となるため、注射器7の容量 $V_c$ としてはプランジャーポンプ(4)の容量 $V_d$ の100程度であれば十分である。ここで、 $V_d$ を $100\text{ }\mu\text{l}$ とすると、 $V_c$ は $10\text{ }\mu\text{l}$ となる。

以上のごとく高速液体クロマトグラフ(1)を構成することによつて以下の効果を挙げることができる。

(a) 移動相供給路(3)のa～bの気泡を注射器7で除去するため、デッドボリュームを大きくすることなく、安価な構造でプランジャーポンプの吐出側の移動相供給路(3)に気泡が入るのを防止でき

る。

(b) 移動相供給路(3)内に3方電磁弁A9以外設けていなく、かつ前項(a)のごとくデッドボリュームが小さいため、移動相(2)の交換が簡単にできる。

(c) 前項(b)のため、アミノ酸分析などのようなステップワイスグラジエントにおいてもプランジャーポンプ(4)に気泡が入ることなく、迅速に移動相を交換することができる。

他の実施例として、以上の気泡抜き構造はプランジャーポンプのよび水を自動的に行う場合にも利用することができる。例えば、第1図において、各移動相容器(2)から逆止弁(e)までの移動相供給路(3)が空気だけの場合には、プランジャーポンプ(4)は自力では移動相(2)を吸引することができない。そのため、3方電磁弁A9のb及びdポートを接続して、移動相切換バルブ(4)を順次切換作動させて、その切換作動の都度に、注射器7で各移動相(2)(2)・・・をb位置まで吸引すると、c～e間はその容量が小さいため、プランジャーポンプ(4)はb位置まで来ている移動相(2)を吸引すること

ができる。また、この方法は、各移動相を迅速に交換する場合にも用いることができる。

#### (ハ) 効果

この発明は、プランチャーポン吸引側の流路切換手段と気泡検出手段との間の移動相に気泡が入っているときに、この移動相を吸引・吐出手段で移動相送流路外に吸引することによって、プランチャーポン吸引側の移動相供給路を長くすることなく、安価でかつ簡単な構造でプランチャーポン吐出側の移動相供給路に気泡が入ることを防ぐことができ、それによつて、複数の移動相を用いる場合でも、それらの移動相の交換を迅速に行うことができるようにするものである。

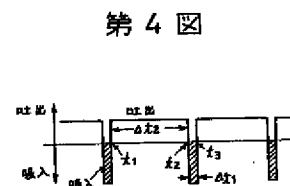
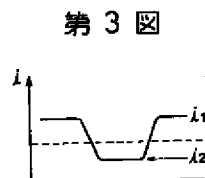
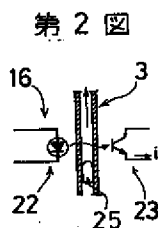
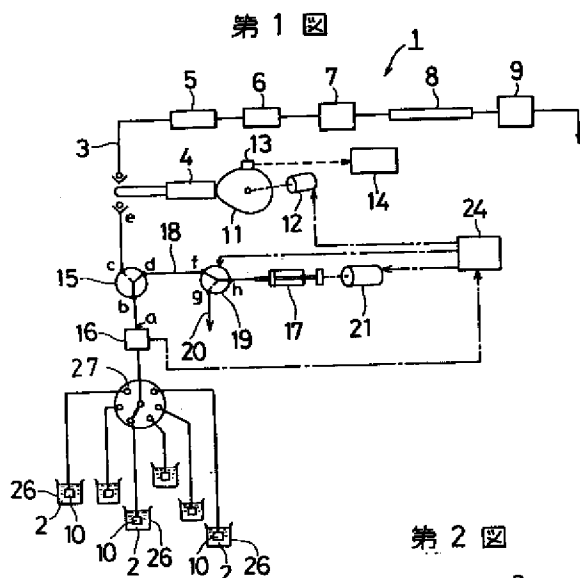
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明に係る高速液体クロマトグラフの一実施例を示す構成説明図、第2図はこの気泡検出手段の概略構成図、第3図はこのフォトトランジスタの出力電流グラフ、第4図はこのプランチャーポンの吸引・吐出波形説明図である。

(1) …… 液体クロマトグラフ、(2) …… 移動相、

(3) …… 移動相供給路、(4) …… プランチャーポン、  
(5) …… 3方電磁弁A（流路切換手段）、  
(6) …… 気泡検出手段、  
(7) …… 注射器（吸引・吐出手段）、  
(8) …… 発光ダイオード、  
(9) …… フォトトランジスタ、(10) …… 制御部。

代理人 弁理士 野河信太郎



PAT- NO: JP360243562A  
DOCUMENT- IDENTIFIER: JP 60243562 A  
TITLE: LIQUID CHROMATOGRAPH  
PUBN- DATE: December 3, 1985

INVENTOR- INFORMATION:  
NAME  
NAKAMOTO, AKIRA

ASSIGNEE- INFORMATION:  
NAME  
SHIMADZU CORP

COUNTRY  
N/A

APPL- NO: JP59100208  
APPL- DATE: May 17, 1984

INT- CL (IPC): G01N030/26, B01D015/08  
US- CL- CURRENT: 210/198.2

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent economically infiltration of air bubbles into a liquid delivery pump, by installing a bubble detecting means in a transient-phase supply passage on the suction side of a liquid delivery pump.

CONSTITUTION: Even a single air bubble 25 existing in a transient-phase supply passage, its passage through an air bubble detecting member 16 causes change of output voltage of a phototransistor 23, a three-way electromagnetic valve 15 changes from (b) to (d). At the same time, a three-way electromagnetic valve 19 connects (f) with (b) also by a controlling signal from a controlling member 24, and an injector motor 21 is operated for suction of an injector 17 and a total volume in the moving bed 2 containing air bubble in a&sim b&sim d is drawn at a single stroke. Further, when an air bubble 25 is detected further, the injector 17 operates to draw with the above condition remaining unchanged removing thus air bubbles 25 located between (a)&sim (b). Here, if an air bubble is not found during the course of suction from the injector 17, (g) and (h) ports become open through the valve 19 also and the motor 21 is driven to suction again discharging the moving bed 2 out of the inside of the injector. When a plunger pump 4 is driven to suction without an air bubble in the supply passage 3, for a range between (a)&sim (b), displacement of the moving bed in the lower reach from the detecting member 16 occurs.

COPYRIGHT: (C) 1985, JPO&Japio